



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hitoshi MORINAGA, et al.

GAU: 1723

SERIAL NO: 10/718,574

EXAMINER:

FILED: November 24, 2003

FOR: METHOD FOR CLEANING A SURFACE OF A SUBSTRATE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Serial Number PCT/JP02/04850, filed May 20, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-151960	May 22, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 5 月 2 2 日
Date of Application:

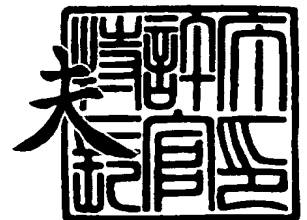
出 願 番 号 特 願 2 0 0 1 - 1 5 1 9 6 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 1 - 1 5 1 9 6 0]

出 願 人 三 菱 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J07100

【提出日】 平成13年 5月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23F 1/24

【発明の名称】 基板表面洗浄方法

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社
黒崎事業所内

 【氏名】 森永 均

【発明者】

 【住所又は居所】 北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社
黒崎事業所内

 【氏名】 望月 英章

【特許出願人】

 【識別番号】 000005968

 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100103997

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 035035

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 基板表面洗浄方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも以下の工程（１）及び工程（２）を含む基板表面洗浄方法。

工程（１）アルカリ性洗浄剤で基板表面の洗浄を行う洗浄工程。

工程（２）フッ酸含有率 C（重量％）が 0.03～3 重量％である洗浄剤を用い、該洗浄剤による基板の洗浄時間 t（秒）が 45 秒以下であり、且つ C と t が $0.25 \leq t C^{1.29} \leq 5$ の関係にある洗浄工程。

【請求項 2】

工程（１）で用いる洗浄剤が錯化剤を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 3】

錯化剤が、ドナー原子である窒素とカルボキシル基及び／又はホスホン酸基を有する化合物である事を特徴とする請求項 2 に記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 4】

錯化剤が、芳香族炭化水素環を有し且つ該環を構成する炭素原子に直接結合した OH 基及び／又は O-基を二つ以上有する化合物である事を特徴とする請求項 2 に記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 5】

錯化剤が、エチレンジアミン 4 酢酸 [EDTA]、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA] 及び／又はその誘導体、ジエチレントリアミン 5 酢酸 [DTPA]、プロピレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）[PDTPMP] からなる群より選ばれる一つもしくは二つ以上のものである事を特徴とする請求項 2 乃至 4 のいずれかに記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 6】

工程（１）で用いる洗浄剤中の錯化剤濃度が 1～10000 重量 ppm であることを特徴とする請求項 2 乃至 5 のいずれかに記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 7】

工程（１）で用いる洗浄剤が水酸化アンモニウムを含有することを特徴とする請求項１乃至６のいずれかに記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 8】

工程（１）で用いる洗浄剤の pH が 9 以上であることを特徴とする請求項 1 及至 7 のいずれかに記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 9】

工程（２）の後に工程（１）を行うことを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 10】

工程（１）の後に工程（２）を行うことを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 11】

フッ酸含有洗浄剤を用いる基板表面洗浄方法であって、フッ酸含有率 C（重量％）が $0.03 \sim 3$ 重量％、該洗浄剤による基板の洗浄時間 t （秒）が 45 秒以下であり、且つ C と t が $0.25 \leq t C^{1.29} \leq 5$ の関係にあることを特徴とする基板表面洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体デバイスやディスプレイデバイスなどを製造する工程において、デバイス用基板表面を洗浄するための洗浄方法であって、詳しくは短時間で基板上の汚染物である金属と微粒子（パーティクル）を除去し、基板表面を高度に清浄化する基板表面の洗浄方法に存する。

【0002】

【従来の技術】

マイクロプロセッサ、メモリー、CCD などの半導体デバイスや、TFT 液晶などのフラットパネルディスプレイデバイスの製造工程では、シリコン（Si）や酸化シリコン（SiO₂）、ガラス等の基板表面にサブミクロンの寸法でパターン形成や薄膜形成を行っており、製造の各工程において該基板表面の微量な

汚染を低減することが極めて重要な課題となっている。

【0003】

汚染の中でも特に金属汚染、パーティクル汚染はデバイスの電気的特性や歩留まりを低下させるため、次工程に持ち込む前に極力低減する必要がある。汚染の除去には、基板表面を洗浄剤により洗浄する事が一般に行われている。

近年、デバイス製造に於いては一層のスループット向上、生産効率化が要求されており、益々微細化・高集積化傾向にあるデバイスを有する基板の製造においては、基板表面のパーティクル汚染及び金属汚染の双方の除去性に優れた、高度且つ迅速に基板表面を清浄化する洗浄方法が望まれている。

【0004】

一般に、パーティクル汚染の除去にはアルカリ性溶液が有効である事が知られている。半導体デバイス用のSiやSiO₂基板、あるいはディスプレイデバイス用のガラス基板表面の洗浄には、アンモニアや水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等のアルカリ性水溶液が用いられている。またアンモニア、過酸化水素、水からなる洗浄剤（「SC-1洗浄剤」または「APM洗浄剤」という）による洗浄（「SC-1洗浄」または「APM洗浄」という）も広く用いられている。

【0005】

一方、金属汚染の除去には酸性溶液が有効である事が知られている。半導体デバイス用のSiやSiO₂基板、あるいはディスプレイデバイス用のガラス基板表面の洗浄には、塩酸や硝酸、硫酸、フッ酸等の酸を水で希釈したものが、洗浄剤として用いられている。また塩酸、過酸化水素、水からなる洗浄剤（「SC-2洗浄剤」または「HPM洗浄剤」という）による洗浄（「SC-2洗浄」または「HPM洗浄」という）も広く用いられている。

【0006】

基板表面のパーティクル汚染と金属汚染の双方を除去するためには、これらの洗浄を多段に組み合わせて行うことがなされている。半導体デバイス用基板の汚染洗浄方法としては、SC-1洗浄でパーティクル汚染を除去し、続けてSC-2洗浄で金属汚染を除去する、いわゆるRCA洗浄（Kern and Puotinen: RCA R

review, pp.187-206, June(1970)等) が広く用いられている。また、基板表面の Si や SiO₂ と強固に化学結合した金属汚染、あるいは基板表層内部に取り込まれた微量な金属汚染を除去する為には、フッ酸含有量が 0.25 ~ 1 重量% 程度の希フッ酸水溶液 (以下、単に「希フッ酸」ということがある。) によって、基板の表層をエッチングすることが効果的である。特に、Al や Cu は基板表面の Si や SiO₂ と化学反応して強固な化学結合を作りやすく、なおかつ、基板の表層近傍にも取り込まれ易いために、エッチングによる除去が最も効果的であることが近年明らかとなっている (Morinaga et al., The Electrochemical Society Proceeding Series PV99-36, pp.585-592, Pennington, NJ (2000) 等)。したがって、SC-1 洗浄、SC-2 洗浄の後に、あるいは SC-1 洗浄と SC-2 洗浄の間に希フッ酸洗浄を行い、合計 3 段の洗浄を行うことにより高洗浄な表面を得ることが出来る。これらの 2 段または 3 段からなる洗浄方法は、一般に 1 段あたりの洗浄工程に 1 ~ 15 分間、トータルで数十分間を要する。

【0007】

またこのような洗浄を行うための装置としては代表的なものが 2 種類ある。そのうち一つが、カセットに収容された複数枚の基板を、通常は洗浄剤を貯めた洗浄槽内に浸して洗浄するバッチ式洗浄装置である。もう 1 種は 1 枚の基板をホルダーに装着し、通常は基板を回転 (例えば基板がディスク状で有れば円周方向に回転) させながら洗浄剤を基板表面にかける枚葉式洗浄装置である。バッチ式洗浄装置は単位時間当たりの基板処理枚数 (スループット) が多い反面、装置が大きく、基板のデバイス形成表面あるいはその裏面から脱離された汚染が別のデバイス形成表面に再付着する、いわゆる基板間の汚染再付着 (クロスコンタミネーション) の発生や、1 枚のみ洗浄したい場合にも多量の洗浄剤が必要になるなどの問題点を有する。

【0008】

一方、枚葉式洗浄装置は装置が小さく、クロスコンタミネーションがない反面、1 枚ずつ洗浄するために、スループットが低いという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従来の基板表面の洗浄方法においては、先述したようにSC-1洗浄、SC-2洗浄や更には希フッ酸洗浄等を含む複数段洗浄によって高洗浄表面を得ていた。よって洗浄時間が長く、生産効率が悪いと言う問題を有していた。特に基板を1枚ずつ洗浄する枚葉式洗浄装置で洗浄を行う場合には、装置1台あたりで処理できる基板の枚数が少なく、その為に、多くの台数の洗浄装置が必要となり、コスト面で不利であると言う問題があった。

【0010】

また希フッ酸洗浄では、通常0.5重量%程度のフッ酸水溶液を用いて、1～5分間程度の洗浄処理をする間に、基板表面(SiO₂膜等)を10オングストローム(Å)以上エッチングしてしまうために、近年、様々な問題が顕在化しつつある。例えば、このエッチングによってデバイスの加工寸法精度が狂ってしまうことが上げられる。この問題は、

デバイスの微細化、ゲート酸化膜の薄膜化に連れて、今後急速に顕在化する事が予想される。また、Si基板表面に通常存在する自然酸化膜(5～10Å程度のSiO₂膜)が除去されて、疎水性のSiが剥き出しとなり、疎水面となった基板表面にパーティクルが付着して汚染されてしまう(一般に疎水面にはパーティクルが付着しやすい)、更には疎水面に残留した水滴が乾燥する際に出来るシミ状の汚染、いわゆるウォーターマークが残る等の問題も生ずる。

【0011】

このようなSiO₂のエッチングを抑制するために、洗浄時間は従来同様とし、10重量ppm程度の極微量のフッ酸を純水に添加した極めて希薄なフッ酸水溶液で基板表面を洗浄するという、エッチング速度を下げた洗浄方法も提案されている(特開平3-190130号公報等)。しかしながらこのような洗浄プロセスでは、洗浄時間は極めて希薄なフッ酸水溶液による洗浄工程だけで5分程度必要であり、未だに生産効率は低い。加えてこの方法を枚葉洗浄装置に適用する場合には、多量の洗浄剤を必要とするので多量の酸廃液が生じ、この処分が問題となる。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は上述したような問題を解決するためになされたものであり、半導体デバイスやディスプレイデバイスなどの製造工程において、デバイス用基板に対して、①短時間で、②パーティクル汚染と金属汚染の双方を除去し、③この際に汚染再付着やエッチングによる加工寸法変化などの副作用を極めて低減させた、高効率な基板洗浄方法を提供することを目的とするものである。

【0013】

本発明者らは上述した課題を解決するために鋭意検討を行った結果、まず第一に、先述したような極めて希薄なフッ酸水溶液を用いて長時間洗浄するよりも、特定濃度以上、具体的には0.03重量%以上のフッ酸水溶液を用いて特定時間以下で洗浄した方が、より高い金属汚染除去効果が得られると言う意外な事実を見いだした。さらに、フッ酸水溶液による洗浄では、フッ酸濃度（重量%）と洗浄時間（秒）が特定の関係で表される場合に、十分な金属汚染の除去と、（前述した）エッチングによる加工寸法変化などの副作用の問題解決を両立しうることを見いだした。

【0014】

さらに検討を重ねた結果、アルカリ性洗浄液で基板表面を洗浄する工程（1）と、先述したフッ酸水溶液による洗浄工程、つまり特定濃度以上のフッ酸含有率の洗浄液を用いて特定時間以下で基板表面を洗浄する際に、洗浄剤中のフッ酸濃度と洗浄時間が特定の関係にある様な工程（2）を組み合わせることによって、極めて短時間で、基板表面のパーティクル汚染と金属汚染を共に除去でき、ウォーターマークやパーティクル再付着、エッチングによる加工寸法変化などの副作用が殆ど無いという優れた効果を奏することを見だし、本発明を完成させた。

【0015】

即ち本発明の要旨は、少なくとも以下の工程（1）及び工程（2）を含む基板表面洗浄方法に存する。

工程（1）アルカリ性洗浄剤で基板表面の洗浄を行う洗浄工程。

工程（2）フッ酸含有率C（重量%）が0.03～3重量%である洗浄剤を用い、該洗浄剤による基板の洗浄時間t（秒）が45秒以下であり、且つCとtが $0.25 \leq tC^{1.29} \leq 5$ の関係にあることを特徴とする洗浄工程。

【0016】

また本発明の今ひとつの要旨は、先述の工程（2）にあるように、フッ酸含有洗浄剤を用いる基板表面洗浄方法においてフッ酸含有率C（重量%）が0.03～3重量%、該洗浄剤による基板の洗浄時間t（秒）が45秒以下であり、且つCとtが $0.25 \leq tC^{1.29} \leq 5$ の関係にあることを特徴とする基板表面洗浄方法に存する。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の工程（1）で用いるアルカリ性洗浄剤とは、アルカリ性成分を含む、pH値が7を越えるアルカリ性溶液である。溶液のアルカリ性成分は特に限定されないが、代表的なものとして水酸化アンモニウム（アンモニア水溶液）と有機アルカリが挙げられる。有機アルカリとしては水酸化第4級アンモニウム、アミン、アミノアルコール等のアミン類が挙げられる。水酸化第4級アンモニウムとしては、炭素数1～4のアルキル基及び／又はヒドロキシアルキル基を有するものが好ましい。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～10のアルキル基が挙げられ、ヒドロキシアルキル基としてはヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチル等の炭素数1～10のヒドロキシアルキル基が挙げられる。この様な水酸化第4級アンモニウムとしては具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル（ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド（通称：コリン）、トリエチル（ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。この他のアミン類としては、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、トリメタノールアミンなどが挙げられる。

【0018】

また、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等のアルカリ性塩類なども用いられる。

上述のアルカリ性成分の中でも洗浄効果、金属残留が少ないこと、経済性、洗浄剤の安定性などの理由から、アルカリ性成分としては水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、トリメチル (ヒドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド (通称：コリン) などが好ましく、特に水酸化アンモニウムが好ましい。これらのアルカリ性成分は単独、または2種以上を任意の割合で使用してもよい。洗浄剤中におけるアルカリ性成分の濃度は適宜選択すればよいが、一般的には0.001～5重量%、中でも特に0.002～1重量%が好ましい。濃度が低すぎると本発明の目的である汚染除去効果が得られず、一方、濃すぎてもそれ以上の効果が得られずに経済的に不利であるばかりか、基板表面がエッチングにより損傷する危険性が増すので好ましくない。

【0019】

本発明のアルカリ性洗浄剤には過酸化水素、オゾン、酸素等の酸化剤が適宜配合されていてもよい。半導体デバイス用基板の洗浄工程において、ベア (酸化膜のない) シリコン基板表面を洗浄する際には、酸化剤の配合により、ウェーハのエッチングや表面荒れを抑える事ができる。本発明のアルカリ性洗浄剤に過酸化水素を含有させる場合には、通常、洗浄剤全液中の過酸化水素濃度が0.001～5重量%、好ましくは0.01～1重量%の濃度範囲になるように用いられる。

【0020】

さらに本発明に用いるアルカリ性洗浄剤においては、錯化剤を含有させると基板表面の金属汚染をさらに低減した極めて高洗浄な表面が得られるので好ましい。本発明に用いられる錯化剤は従来公知の任意のものを使用できる。錯化剤の選択にあたっては、基板表面の汚染レベル、金属の種類、基板表面に要求される洗浄度レベル、錯化剤コスト、化学的安定性等から総合的に判断して選択すればよく、例えば、以下に示すものが挙げられる。

(1) ドナー原子である窒素とカルボキシル基及び／又はホスホン酸基を有する化合物

例えば、グリシン等のアミノ酸類；イミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、エチレンジアミン4酢酸 [EDTA]、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢

酸 [CyDTA]、ジエチレントリアミン 5 酢酸 [DTPA]、トリエチレンテトラミン 6 酢酸 [TTHA] 等の含窒素カルボン酸類；エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）[EDTPO]、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）[NTPO]、プロピレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）[PD TMP] 等の含窒素ホスホン酸類などが挙げられる。

(2) 芳香族炭化水素環を有し、且つ該環を構成する炭素原子に直接結合した OH 基及び／又は O-基を二つ以上有する化合物

例えば、カテコール、レゾルシノール、タイロン等のフェノール類及びその誘導体などが挙げられる。

(3) 上記 (1)、(2) の構造を併せ持った化合物

(3-1) エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA] 及びその誘導体

例えば、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス〔(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)酢酸] [EDDHMA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス〔(2-ヒドロキシ-5-クロルフェニル)酢酸] [EDDHCA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス〔(2-ヒドロキシ-5-スルホフェニル)酢酸] [EDDHSA] などの芳香族含窒素カルボン酸類；エチレンジアミン-N, N'-ビス〔(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ホスホン酸]、エチレンジアミン-N, N'-ビス〔(2-ヒドロキシ-5-ホスホフェニル)ホスホン酸] などの芳香族含窒素ホスホン酸類が挙げられる。

(3-2) N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-二酢酸 [HBED] 及びその誘導体

例えば、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-二酢酸 [HBED]、N, N'-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)エチレンジアミン-N, N'-二酢酸 [HMBED]、N, N'-ビス(2-ヒドロキシ-5-クロルベンジル)エチレンジアミン-N, N'-二酢酸などが挙げられる。

(4) その他

エチレンジアミン、8-キノリノール、o-フェナントロリン等のアミン類；ギ酸、酢酸、シュウ酸、酒石酸等のカルボン酸類；フッ化水素酸、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素等のハロゲン化水素またはそれらの塩；リン酸、縮合リン酸等のオキソ酸類またはそれらの塩等が挙げられる。

【0021】

これらの錯化剤は、酸の形態のものを用いても良いし、アンモニウム塩等の塩の形態のものを用いてもよい。

上述した錯化剤の中でも、洗浄効果、化学的安定性等の理由から、エチレンジアミン4酢酸[EDTA]、ジエチレントリアミン5酢酸[DTPA]などの含窒素カルボン酸類；エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）[EDTPO]、プロピレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）[PDTMP]などの含窒素ホスホン酸類；エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]及びその誘導体；N，N'-ビス（2-ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン-N，N'-二酢酸[HBED]などが好ましい。

【0022】

中でも洗浄効果の観点からエチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]、エチレンジアミン-N，N'-ビス〔（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）酢酸〕[EDDHMA]、ジエチレントリアミン5酢酸[DTPA]、エチレンジアミン4酢酸[EDTA]、プロピレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）[PDTMP]が好ましい。

【0023】

これらの錯化剤は単独、または2種以上を任意の割合で使用してもよい。洗浄剤中の錯化剤の濃度は汚染金属不純物の種類と量、基板表面に要求される清浄度レベルによって任意に選択すればよいが、一般的には通常1～10000重量ppm、中でも5～1000重量ppm、特に10～200重量ppmが好ましい。濃度が低すぎると錯化剤による汚染除去や付着防止効果が得られず、一方、高すぎてもそれ以上の効果が得られずに経済的に不利であるばかりか、基板表面に錯化剤が付着して、表面処理後に残留する危険性が増すので好ましくない。

【0024】

なお錯化剤は、通常販売されている試薬において1～数千ppm程度のFe等の金属不純物が含有している場合があるので、本発明に使用する錯化剤が金属汚染源となる場合が考えられる。これらは、初期には錯化剤と安定な錯体を形成して存在しているが、表面処理剤として長時間使用しているうちに錯化剤が分解し、金属が遊離して基体表面に付着してしまうのである。そのため本発明に使用される錯化剤は、予め含まれるFe、Al、Zn等の金属不純物各々の含有量を5ppm以下とすることが好ましく、特に2ppm以下とするのが好ましい。このような精製された錯化剤を得るためには、例えば酸性またはアルカリ性溶液に錯化剤を溶解した後、不溶性不純物をろ過分離して取り除き、再び中和して結晶を析出させ、該結晶を液と分離することによって精製すればよい。

【0025】

錯化剤を含有させた場合でもアルカリ性成分としては任意のものを使用できるが、中でも金属残留が少ないこと、経済性、洗浄剤の安定性などの理由から、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、トリメチル（ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド（通称：コリン）などが好ましく、特に水酸化アンモニウムが好ましい。

【0026】

また本発明のアルカリ性洗浄剤には、更に界面活性剤を含有することで、基板表面のパーティクル汚染や有機物汚染の除去性が向上するので好ましい。

本発明に用いられる界面活性剤は従来公知の任意のものを使用できる。界面活性剤の選択にあたっては、基板表面の汚染レベル、パーティクルや有機物汚染の種類、基板表面に要求される清浄度レベル、界面活性剤コスト、化学的安定性等から総合的に判断し、選択すればよい。界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、両性、ノニオン系の界面活性剤が挙げられるが、中でもアニオン系、両性、ノニオン系の界面活性剤が好ましい。特にアニオン系の界面活性剤が好ましい。これらの界面活性剤は単独で用いても良いし、異種の2種以上を適宜組み合わせ用いても良い。中でもアニオン系界面活性剤とノニオン系界面活性剤の組み合わせは汚染洗浄効果の点から好ましい。

【0027】

アニオン系界面活性剤としては、カルボン酸型、スルホン酸型、硫酸エステル型、リン酸エステル型など、両性界面活性剤としてはアミノ酸型、ベタイン型など、ノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型、多価アルコール型などが挙げられる。

アニオン系界面活性剤の中ではスルホン酸型 ($-SO_3$ -基を有する)、硫酸エステル型 ($-OSO_3-$) が好ましい。具体的には $-SO_3$ -基または $-OSO_3$ -基を少なくとも 1 つ有する化合物が好ましく、これらは単独で使用しても、2 種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

【0028】

$-SO_3$ -基を有する界面活性剤としては、例えば次に示す①～⑨の化合物が挙げられる。

①アルキルスルホン酸系化合物

アルキルスルホン酸系化合物としては、次式 (1) で表される化合物が挙げられる。

【0029】

【化1】



(式中、R はアルキル基、好ましくは炭素数 8 ～ 20 のアルキル基、X は水素、カチオン原子またはカチオン原子団を示す。)

アルキルスルホン酸類としては、例えば、 $C_8H_{17}SO_3H$ 及びその塩、 $C_9H_{19}SO_3H$ 及びその塩、 $C_{10}H_{21}SO_3H$ 及びその塩、 $C_{11}H_{23}SO_3H$ 及びその塩、 $C_{12}H_{25}SO_3H$ 及びその塩、 $C_{13}H_{27}SO_3H$ 及びその塩、 $C_{14}H_{29}SO_3H$ 及びその塩、 $C_{15}H_{31}SO_3H$ 及びその塩、 $C_{16}H_{33}SO_3H$ 及びその塩、 $C_{17}H_{35}SO_3H$ 及びその塩、 $C_{18}H_{37}SO_3H$ 及びその塩などが挙げられる。

【0030】

②アルキルベンゼンスルホン酸系化合物

アルキルベンゼンスルホン酸系化合物としては、次式 (2) で表される化合物が挙げられる。

【0031】

【化2】



(式中、Rはアルキル基、好ましくは炭素数8～20のアルキル基、Xは水素、カチオン原子またはカチオン原子団、p hはフェニレン基を示す。)

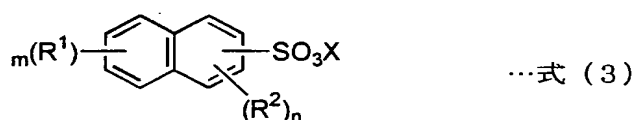
アルキルベンゼンスルホン酸類としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸及びその塩などが挙げられる。

③アルキルナフタレンスルホン酸系化合物

アルキルナフタレンスルホン酸系化合物としては、次式(3)で表される化合物が挙げられる。

【0032】

【化3】



【0033】

(式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれアルキル基、好ましくは炭素数1～10のアルキル基、Xは水素、カチオン原子またはカチオン原子団を示す。m、nはそれぞれ0～4の整数を表す。但し、 $1 \leq m+n \leq 7$ 、好ましくは $1 \leq m+n \leq 4$ である。)

アルキルナフタレンスルホン酸系化合物としては、例えば、ジメチルナフタレンスルホン酸及びその塩などが挙げられる。

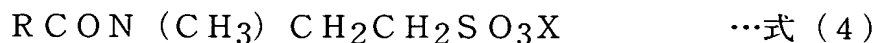
【0034】

④メチルタウリン酸系化合物

メチルタウリン酸系化合物としては、次式(4)で表される化合物が挙げられる。

【0035】

【化4】



(式中、Rは炭化水素基、好ましくは C_nH_{2n+1} 、 C_nH_{2n-1} 、 C_nH_{2n-3} または

C_nH_{2n-5} の飽和・不飽和の炭化水素基、Xは水素、カチオン原子またはカチオン原子団を示す。nは、通常8～20、好ましくは13～17の整数を表す。炭化水素基の炭素数であるnが小さすぎると付着粒子の除去能力が低下する傾向がある。）

メチルタウリン酸系化合物としては、例えば、

$C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ 及びその塩、 $C_{13}H_{27}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ 及びその塩、 $C_{15}H_{31}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ 及びその塩、 $C_{17}H_{35}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ 及びその塩、 $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ 及びその塩、 $C_{17}H_{31}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ 及びその塩、

$C_{17}H_{29}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ 及びその塩などが挙げられる。

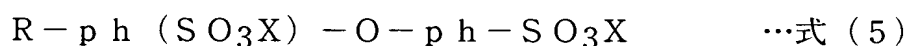
【0036】

⑤アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸系化合物

アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸系化合物としては、次式(5)で表される化合物が挙げられる。

【0037】

【化5】



(式中、Rはアルキル基、好ましくは炭素数8～20のアルキル基、Xは水素、カチオン原子またはカチオン原子団、phはフェニレン基を示す。)

アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸系化合物としては、例えば、ノニルジフェニルエーテルジスルホン酸及びその塩、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸及びその塩などが挙げられる。

【0038】

⑥スルホコハク酸ジエステル系化合物

スルホコハク酸ジエステル系化合物としては、次式(6)で示される化合物が挙げられる。

【0039】

【化6】



【0040】

(式中、Rは水素またはアルキル基、好ましくは炭素数4～20のアルキル基、Xは水素、カチオン原子またはカチオン原子団を示す。)

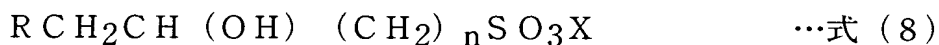
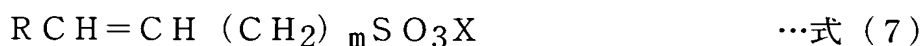
スルホコハク酸ジエステル類としては、例えば、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸及びその塩、ラウリルスルホコハク酸及びその塩などが挙げられる。

⑦ α-オレフィンスルホン酸系化合物

α-オレフィンスルホン酸系化合物としては、次式(7)で表される化合物と次式(8)で表される化合物の混合物が挙げられる。

【0041】

【化7】



(式中、Rはアルキル基、好ましくは炭素数4～20のアルキル基、Xは水素、カチオン原子またはカチオン原子団、mは1～10の整数を示す。nは1～10の整数を示す。)

⑧ ナフタレンスルホン酸縮合物

ナフタレンスルホン酸縮合物としては、例えば、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物及びその塩などが挙げられる。

【0042】

⑨ 上記①～⑧で示される界面活性剤のアルキル基または炭化水素基の水素がフッ素で置換されたフッ素系界面活性剤類

これらの界面活性剤のうち、パーティクル汚染の除去性に優れる点で、好ましくは、アルキルベンゼンスルホン酸系化合物、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸系化合物、スルホコハク酸ジエステル系化合物が用いられる。

【0043】

—OSO₃—基を有する界面活性剤としては、次に示す①～④の化合物が挙げられる。

①アルキル硫酸エステル系化合物

アルキル硫酸エステル系化合物としては、次式(9)で表される化合物が挙げられる。

【0044】

【化8】



(式中、Rはアルキル基、好ましくは炭素数8～20のアルキル基、Xは水素、カチオン原子またはカチオン原子団を示す。)

アルキル硫酸エステル系化合物としては、例えば、ドデシル硫酸エステル及びその塩などが挙げられる。

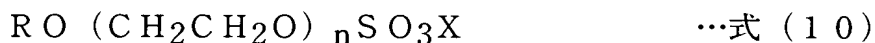
【0045】

②アルキルエーテル硫酸エステル系化合物

アルキルエーテル硫酸エステル系化合物としては、次式(10)で表される化合物が挙げられる。

【0046】

【化9】



(式中、Rはアルキル基、好ましくは炭素数8～20のアルキル基、Xは水素、カチオン原子またはカチオン原子団、nはエチレンオキシサイドの付加モル数、通常1～10、好ましくは2～4の整数を示す。)

アルキルエーテル硫酸エステル系化合物としては、例えば、テトラオキシエチレン라우リルエーテル硫酸エステル及びその塩などが挙げられる。

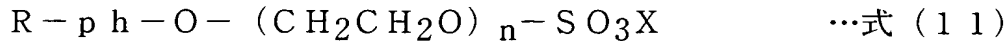
【0047】

③アルキルフェニルエーテル硫酸エステル系化合物

アルキルフェニルエーテル硫酸エステル系化合物としては、次式(11)で表される化合物、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル系化合物、硫酸化オレフィン系化合物が挙げられる。

【0048】

【化10】



(式中、Rはアルキル基、好ましくは炭素数8～20のアルキル基、Xは水素、カチオン原子またはカチオン原子団、nはエチレンオキサイドの付加モル数、通常1～10、好ましくは2～4の整数を示す。phはフェニレン基を示す。)

④上記①～③で示される界面活性剤のアルキル基の水素がフッ素で置換されたフッ素系界面活性剤。

－OSO₃－基を有する界面活性剤はパーティクル除去性が優れているが、アルカリ性が強くなると効果が低くなる。タイプによっても異なるので一概には言えないが、pH10～12では－SO₃－基を有する界面活性剤の方が高いパーティクル除去性を示す。

【0049】

ノニオン系界面活性剤の中では、ポリエチレングリコール型としてポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックポリマー、ポリオキシエチレン・ポリオキシブチレンブロックポリマーなど、多価アルコール型として、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルなどが挙げられる。これらの界面活性剤のうち、汚染除去性に優れ、なおかつ、生分解性が優れる点で、好ましくは、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックポリマー、ポリオキシエチレン・ポリオキシブチレンブロックポリマーなどが用いられる。

【0050】

洗浄液中の界面活性剤の濃度は、洗浄剤に対して通常0.0001～0.5重量%、好ましくは0.0003～0.1重量%である。界面活性剤の添加量が少なすぎると界面活性剤によるパーティクル汚染除去性能が十分でなく、また多過ぎてもパーティクル汚染の除去性能に変化がなく、泡立ちが顕著となり洗浄工程に不向きとなったり、また廃液を生分解処理する場合の負荷が増大する場合があ

る。

【0051】

これら用いられる界面活性剤は塩の形態で用いてもよいし、酸の形態で用いてもよい。塩としてはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、第一、第二、もしくは第三アミン塩等を挙げることができる。半導体デバイスやディスプレイデバイス製造工程での洗浄においては、金属汚染がトランジスタ性能に悪影響を与えることを考慮すると使用する界面活性剤においても金属塩を含まない、酸の形態、あるいはアンモニウム塩、モノエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等が好ましい。

【0052】

本発明に用いるアルカリ性洗浄剤の溶媒としては、水、有機溶媒、これらの混合溶媒が用いられるが、廃液処理コストの観点から水が好ましい。水としては、通常脱イオン水、好ましくは超純水が用いられるが、水の電気分解によって得られる電解イオン水や、水に水素ガスを溶存させた水素水は、それ自身が水に比べて優れたパーティクルの除去性や付着防止性を持つため、他の溶媒と混ぜたり、単独で溶媒として使用することも好ましい。

【0053】

本発明で用いられるアルカリ性洗浄剤のpHは、用いるアルカリ性成分と錯化剤等の他の添加剤にもよるが、9以上であることがパーティクルの除去や付着防止の観点から好ましい。pHは9以上であればよいが、一般的には、通常pH9～12、特にpH9.5～11.5であることが好ましい。また、本発明の効果をそこねない範囲で公知のpH調節剤を用いてもよい。pHが高すぎてもそれ以上の効果が得られず、多量のアルカリが必要になるので経済的に不利であるばかりか、基板表面がエッチングにより損傷する危険性が増す。

【0054】

本発明に用いるアルカリ性洗浄剤においては、更にその他の成分を含有していてもよい。他の成分としては、有機硫黄含有化合物（2-メルカプトチアゾリン、2-メルカプトイミダゾリン、2-メルカプトエタノール、チオグリセロール等）、有機窒素含有化合物（ベンゾトリアゾール、3-アミノトリアゾール、N

(R)₃ (Rは炭素数1～4のアルキル基)、N (ROH)₃ (Rは炭素数1～4のアルキル基)、ウレア、チオウレア等)、水溶性ポリマー (ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等)、アルキルアルコール系化合物 (ROH (Rは炭素数1～4のアルキル基)) などの防食剤、硫酸、塩酸などの酸、ヒドラジンなどの還元剤、水素、アルゴン、窒素などの溶存ガスなどが挙げられる。

【0055】

本発明における工程(2)、及び本発明であるフッ酸含有洗浄剤を用いる基板表面洗浄方法(以下、これらを「工程(2)」と言うことがある。)は、特定のフッ酸含有率を有する洗浄剤を用いて特定の時間以下で基板表面を洗浄する工程である。詳しくは、フッ酸含有率C(重量%)が0.03～3重量%である洗浄剤を用い、該洗浄剤による基板の洗浄時間t(秒)が45秒以下であり、且つCとtが $0.25 \leq t C^{1.29} \leq 5$ の関係にあることを特徴とする洗浄工程である。

【0056】

工程(2)で用いるフッ酸含有洗浄剤中のフッ酸の含有率C(重量%)は、通常0.03～3重量%、好ましくは0.1～1重量%、特に好ましくは0.2～0.8重量%である。フッ酸の含有率が少なすぎると金属汚染の除去効率が悪く、一方、多すぎてもそれ以上の効果が得られないばかりか、エッチング速度が早くなりすぎ、エッチング量を一定値以下に制御することが困難となるので好ましくない。

【0057】

フッ酸含有洗浄剤による基板の洗浄時間t(秒)は45秒以下であり、前述のtとCに係る関係式を満たす範囲内に於いて洗浄剤中のフッ酸含有率C(重量%)により適宜選択すればよい。洗浄時間t(秒)は前述のフッ酸含有率C(重量%)にもよるが、好ましくは20秒以下、さらに好ましくは10秒以下である。洗浄時間t(秒)の下限は、所望のウェーハ清浄度により適宜選択すればよいが、通常1秒以上である。また、この洗浄時間の下限は洗浄に用いる装置の可動限界等にもよるが、例えば枚葉式洗浄装置を用いる際には、洗浄剤と基板との洗浄時間下限を1秒程度にする事が出来る。前述のフッ酸含有率C(重量%)の範囲

内でフッ酸含有率のより高い洗浄剤を選択すれば、より短い洗浄時間で効率的な洗浄が可能となり好ましい。

【0058】

洗浄時間が長すぎると、それ以上の汚染除去効果は得られないばかりか、スループットが低下し、さらに枚葉洗浄装置で使用した場合には多量の酸廃液の処理が必要となるため好ましくない。

本発明における工程(2)は、洗浄剤中のフッ酸含有率C(重量%)と洗浄時間t(秒)の関係が、 $0.25 \leq t C^{1.29} \leq 5$ で表されることを特徴とする。一般的なフッ酸水溶液洗浄においては、用いるフッ酸水溶液中のフッ酸含有率が多すぎるか又は洗浄時間が長すぎると、エッチング量の増大によって加工寸法変化、シリコン表面の疎水化に起因する汚染(パーティクル汚染、ウォーターマーク)などの問題が生じる。一方でフッ酸含有率が少なすぎるか又は洗浄時間が短すぎると、金属汚染の除去性が悪くなることが懸念される。

【0059】

本発明者らはフッ酸含有洗浄剤による洗浄について鋭意検討した結果、特定のフッ酸含有率C(重量%)と特定の洗浄時間t(秒)を個別に規定することに加え、このCとtの両者が特定の関係式、 $0.25 \leq t C^{1.29} \leq 5$ で表される場合に、基板表面における十分な金属汚染の除去と、加工寸法変化などの副作用の問題解決が両立出来ることを見だし、本発明を完成させたのである。この $t C^{1.29}$ で示される値は0.25～5、好ましくは0.4～4、さらに好ましくは0.6～3である。この値が小さすぎると金属汚染が十分に除去できず、反対に大きすぎるとエッチング量が必要以上に増大してしまい、加工寸法変化、シリコン表面の疎水化に起因する汚染(パーティクル汚染、ウォーターマーク)などの問題が生じ、好ましくない。

【0060】

本発明に用いるフッ酸含有洗浄剤の溶媒としては、水、有機溶媒、これらの混合溶媒が用いられるが、廃液処理コストの観点から水が好ましい。水としては、通常脱イオン水、好ましくは超純水が用いられるが、水の電気分解によって得られる電解イオン水や、水に水素ガスを溶存させた水素水は、それ自身が水に比べ

て優れたパーティクルの除去性や付着防止性を持つため、他の溶媒と混ぜたり、単独で溶媒として使用することも好ましい。

【0061】

本発明に用いるフッ酸含有洗浄剤においては、更にその他の成分を含有していてもよい。他の成分としては、工程（１）のアルカリ性洗浄剤に用いられるような界面活性剤；塩酸、硫酸、硝酸、酢酸などの酸；アンモニアなどのアルカリ性成分；フッ化アンモニウムなどの緩衝剤；過酸化水素、オゾン、酸素等の酸化剤；ヒドラジンなどの還元剤；有機硫黄含有化合物（２－メルカプトチアゾリン、２－メルカプトイミダゾリン、チオグリセロール等）、有機窒素含有化合物（ベンゾトリアゾール、３－アミノトリアゾール、ウレア、チオウレア等）、水溶性ポリマー（ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等）、アルキルアルコール系化合物などの防食剤、水素、アルゴン、窒素などの溶存ガスなどが挙げられる。

【0062】

上述の工程（１）と工程（２）とを含む本発明の洗浄方法においては、どちらを先に行っても、短時間で高洗浄な基板表面を得ることができる。求められる基板表面の洗浄度レベル、基板や基板表面にある材料の種類、洗浄剤への添加剤の種類などによって適宜選択すればよい。

工程（２）の後に工程（１）を行うと、極めてパーティクル汚染の少ない基板表面が得られるので好ましい。フッ酸含有洗浄剤に意図せずして微量のパーティクルが含有されていると、これが基板表面に付着してしまう問題があるが、このようなパーティクル汚染は工程（１）において効果的に除去できる。

【0063】

さらにこの順番において工程（１）のアルカリ性洗浄剤に錯化剤を添加すると、アルカリ洗浄剤が意図せずして金属不純物を含有していても、錯化剤の作用により、この金属不純物が基板表面へ付着することを防止出来、パーティクル汚染だけでなく、金属汚染をも極めて高度に低減できるので好ましい。

また、従来、自然酸化膜で覆われた一般的なシリコン基板を一般的なフッ酸洗浄方法（例えば０．５重量％フッ酸による１分間洗浄）で洗浄し、その後にアル

カリ性洗浄剤で洗浄を行う場合には、フッ酸洗浄で自然酸化膜が除去されて、（アルカリ洗浄で浸食されやすい）Si表面が剥き出しとなり、アルカリ性洗浄でSi表面が荒れてしまう問題があった。この様な場合でも、本発明の洗浄方法を用いれば、自然酸化膜が完全に除去されず、工程（１）のアルカリ性洗浄工程に導入された場合にSiの保護膜となって、表面荒れを抑えることが可能である。

【0064】

工程（１）の後に工程（２）を行うと、界面活性剤などに起因した有機物汚染を極めて高度に低減できるので好ましい。アルカリ性洗浄剤に界面活性剤を添加した場合、界面活性剤と基板表面材料の種類によっては界面活性剤が基板表面に吸着し、極微量残留する場合があるが、この様な汚染は工程（２）で除去可能である。

【0065】

尚、工程（１）、工程（２）の順番によらず、工程（１）と工程（２）の間に他の基板洗浄工程を行ってもよい。

本発明の洗浄方法は、金属汚染やパーティクル汚染が問題となる半導体、ガラス、金属、セラミックス、樹脂、磁性体、超伝導体などの基板表面の洗浄に用いられる。特に高清浄な基板表面が要求される半導体デバイス用基板やディスプレイデバイス用基板の洗浄に好適に用いられる。これらの基板、及びその表面に存在する配線や電極等の材料としては、Si、Ge（ゲルマニウム）、GaAs（ガリウム砒素）などの半導体材料；SiO₂、窒化シリコン、hydrogen silsesquioxane（HSQ）、ガラス、酸化アルミニウム、遷移金属酸化物（酸化チタン、酸化タンタル、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウムなど）、（Ba、Sr）TiO₃（BST）、ポリイミド、有機熱硬化性樹脂などの絶縁材料；W（タングステン）、Cu（銅）、Cr（クロム）、Co（コバルト）、Mo（モリブデン）、Ru（ルテニウム）、Au（金）、Pt（白金）、Ag（銀）、Al（アルミニウム）などの金属またはこれらの合金、シリサイド、窒化物等が挙げられる。

【0066】

中でもシリコンなどの半導体材料、窒化シリコン、酸化シリコン、ガラスなどの絶縁材料を表面の一部あるいは全面に有する半導体デバイス用基板においては

、通常パーティクル汚染と共に、金属汚染の低減が非常に強く求められているので、本発明の洗浄方法が好適に用いられる。

本発明に用いる洗浄剤の調製方法は、従来公知の方法によればよい。洗浄剤の構成成分（例えば、水酸化アンモニウム、溶媒、必要に応じて錯化剤、界面活性剤等、他の成分）のうち、いずれか2成分、あるいは3成分以上をにあらかじめ配合し、その後に残りの成分を混合してもよいし、一度に全部を混合してもよい。

【0067】

本発明の洗浄方法は、洗浄剤を直接基板に接触させる方法で行われる。洗浄剤の基板への接触方法には、洗浄槽に洗浄剤を満たして基板を浸漬させるディップ式、ノズルから基板上に洗浄液を流しながら基板を高速回転させるスピン式、基板に液を噴霧して洗浄するスプレー式等が挙げられる。この様な洗浄を行うための装置としては、カセットに収容された複数枚の基板を同時に洗浄するバッチ式洗浄装置、1枚の基板をホルダーに装着して洗浄する枚葉式洗浄装置等がある。本発明の洗浄方法は、上記いずれの方法にも適用できるが、短時間でより効率的な汚染除去が出来る点から、スピン式やスプレー式の洗浄が好ましい。洗浄装置のタイプとしては、洗浄時間の短縮、洗浄剤使用量の削減が問題となっている枚葉式洗浄装置に適用すると、これらの問題が解消するので好ましい。

【0068】

洗浄は室温で行っても良いが、洗浄効果を向上させる目的で、加温して行ってもよい。工程（1）のアルカリ系洗浄剤は通常、室温～90℃の範囲で行われる。また工程（2）のフッ酸含有洗浄剤は通常、室温で行われるが、40℃程度まで加温してもよい。洗浄剤温度が高すぎるとシリコン酸化膜などのエッチング量が増大し、加工寸法変化などの副作用が生じる。

【0069】

また洗浄の際には、物理力による洗浄方法、たとえば洗浄ブラシを用いたスクラブ洗浄などの機械的洗浄、あるいは超音波洗浄と併用させてもよい。特に前述の枚葉式洗浄装置を用いて工程（1）のアルカリ性洗浄剤による洗浄を行う時に、超音波照射またはブラシスクラブを併用すると、パーティクル汚染の除去性が

さらに向上し、洗浄時間の短縮にも繋がるので好ましい。更には水の電気分解によって得られる電解イオン水や、水に水素ガスを溶存させた水素水による洗浄を本発明の表面処理方法の前及び／または後に組み合わせてもよい。

【0070】

【実施例】

次に実施例を用いて本発明の具体的態様を説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例により何ら限定されるものではない。

(汚染されたシリコンウェーハの作製等)

4インチシリコンウェーハを金属イオン (Fe、Al、Cu、Zn) を含有したAPM洗浄剤に浸漬した。該APM洗浄剤は29重量%アンモニア水、31重量%過酸化水素水、及び水を容量比1:1:5で混合し、これに金属含有量がFe (20ppb)、Al (1ppb)、Cu (1ppm)、Zn (200ppb) となるように金属イオン含有水溶液を添加し、金属イオン含有APM洗浄剤を調整した。

【0071】

浸漬後のシリコンウェーハを超純水で10分間水洗し、窒素ブローにより乾燥し、金属で汚染されたシリコンウェーハを得た。

シリコンウェーハ上にある金属 (Fe、Al、Cu、Zn) の分析については、汚染されたシリコンウェーハ及び洗浄後のシリコンウェーハ共に同じ方法であり、ウェーハ表面にある金属をフッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%を含む水溶液で回収し、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) を用いて該金属量を測定し、基板表面濃度 (atoms/cm²) に換算し、分析結果とした。更に、これら金属の濃度を全て合計した値を「全金属の表面濃度 (atoms/cm²) 」とした。汚染されたシリコンウェーハの分析結果を表1に示す。

<実施例1～6及び比較例1、2>

金属で汚染されたシリコンウェーハを、枚葉式洗浄装置にて表1に示すフッ酸含有率のフッ酸水溶液を使用し、金属汚染洗浄を行った。枚葉式洗浄装置での洗浄方法は一般的な方法であり、具体的には円周方向に連続回転する汚染されたシリコンウェーハのウェーハ表面に、洗浄剤を一定流量、一定時間連続適用 (洗浄

時間)して洗浄し、洗浄後直ちに超純水によるリンス処理及びスピン乾燥を行い、洗浄済みシリコンウェーハを得た。シリコンウェーハの回転数は600rpm、洗浄液流量は1リットル/min、液温度は室温とした。洗浄済みシリコンウェーハ表面に残留する金属(Fe, Al, Cu, Zn)を表1に示す。

<比較例3、4>

フッ酸水溶液に代えてHPM洗浄剤(35重量%塩酸、31重量%過酸化水素水、及び水を容量比1:1:80で混合した水溶液)を使用し、液温度を60℃、洗浄時間を表1に示す時間とした他は実施例1と同様に洗浄を行った。結果を表1に示す。

【0072】

【表 1】

表 1

	工程 (2)				濃度 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)				
	種類	含有率 C (重量%)	時間 t (秒)	$t C^{1.29}$	Fe	Al	Cu	Zn	全金属
実施例 1	フッ酸	0.5	7	2.86	0.7	<3.0	6.2	1.1	11.0
実施例 2	フッ酸	0.5	5	2.04	1.1	<3.0	6.9	1.1	12.1
実施例 3	フッ酸	0.2	5	0.63	0.9	4.4	3.8	0.8	11.2
実施例 4	フッ酸	0.168	5	0.50	1.6	4.8	8.3	1.3	16.0
実施例 5	フッ酸	0.14	5	0.40	3.1	3.9	6.8	0.8	14.6
実施例 6	フッ酸	0.113	5	0.30	9.5	5.8	5.4	1.0	21.7
比較例 1	フッ酸	0.0825	5	0.20	24.8	7.0	8.5	1.2	41.5
比較例 2	フッ酸	0.001	302	0.04	205.0	7.9	13.2	2.1	228.2
比較例 3	HPM		30		18.8	5.0	5.4	1.6	30.8
比較例 4	HPM		5		60.8	10.5	8.0	2.4	81.7
洗浄前 (金属で汚染されたシリコンウェーハ)					1000~3000	400~600	3000~5000	4000~6000	8400~14600

【0073】

<実施例 7 ~ 10>

「2 段洗浄による金属汚染洗浄性の評価」

金属で汚染されたシリコンウェーハを枚葉式洗浄装置を用いて、表 2-1 に示す工程（1）、工程（2）の 2 段洗浄により金属汚染洗浄を行った。工程（1）と工程（2）の順番についても表中に記載した。すなわち、工程（1）の後に工程（2）を行う場合は「1 2」とし、この逆は「2 1」と記した。以下、全ての表において同様である。

【0074】

工程（1）では APM1 洗浄剤（29 重量%アンモニア水と 31 重量%過酸化水素水と水を容量比 1：2：80 で混合した水溶液からなる洗浄液）、またはこれに表 2-1 に示す錯化剤を加え、洗浄剤を調整したものを使用した。尚、これら工程（1）で使用する洗浄剤の pH は約 10 であった。枚葉式洗浄装置のシリコンウェーハ回転数は 1000 rpm、洗浄液流量は 1 リットル/min とし、洗浄時間は 30 秒、液温度は 80℃とした。

【0075】

工程（2）では表 2-1 に示すフッ酸含有率のフッ酸水溶液を使用した。枚葉式洗浄装置のシリコンウェーハ回転数は 600 rpm、洗浄液流量は 1 リットル/min とし、表 2-1 に示す洗浄時間で洗浄を行い、液温度は室温で行った。この 2 段洗浄の結果を表 2-1 に示す。

<比較例 5>

工程（2）は行わず、工程（1）の洗浄剤として実施例 7 と同様の APM1 洗浄剤を使用し、シリコンウェーハの回転数は 1000 rpm、洗浄液流量は 1 リットル/min、洗浄時間を 30 秒、液温度を 80℃にした他は実施例 7 と同様に洗浄を行った。結果を表 2-1 に示す。

<比較例 6>

まず比較例 5 と同様に APM 洗浄剤 1 による洗浄工程（1）を行った。次いで工程（2）として比較例 3 と同様の HPM 洗浄剤を使用し、シリコンウェーハの回転数を 600 rpm、洗浄液流量を 1 リットル/min、洗浄時間を 30 秒、液温度を 60℃として洗浄を行う 2 段洗浄を行った。結果を表 2-1 に示す。

【0076】

【表 2】

表 2-1	順番	工程 (1)			工程 (2)			濃度 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)					
		種類	錯化剤		種類	含有率 C (重量%)	時間 t (秒)	t C ^{1.29}	Fe	Al	Cu	Zn	全金属
			種類	濃度 (ppm)									
実施例 7	12	APM1	なし	—	フッ酸	0.2	5	0.63	2.2	<3.0	<1.0	0.8	7.0
実施例 8	21	APM1	なし	—	フッ酸	0.2	5	0.63	0.9	6.2	2.3	7.7	17.1
実施例 9	12	APM1	EDDHA	36	フッ酸	0.2	5	0.63	1.9	<3.0	<1.0	<0.5	6.4
実施例 10	21	APM1	EDDHA	36	フッ酸	0.2	5	0.63	<0.5	<3.0	<1.0	<0.5	<5.0
比較例 3	2				HPM		30		18.8	5.0	5.4	1.6	30.8
比較例 4	2				HPM		5		60.8	10.5	8.0	2.4	81.7
比較例 5	1	APM1	なし	—					11500.0	74.2	1.5	964.0	12539.7
比較例 6	12	APM1	なし	—	HPM		30		7.7	6.6	7.2	1.3	22.8
		洗浄前 (金属で汚染されたシリコンウェーハ)							1000~3000	400~600	3000~5000	4000~6000	8400~14600

【0077】

<実施例 11、12>

工程（1）では洗浄液として APM2 洗浄剤（29 重量%アンモニア水と 31 重量%過酸化水素水と水を容量比 1：2：40 で混合した水溶液）を使用し、処理時間を 60 秒、液温度を 80℃にした。この APM2 洗浄剤の pH は約 10.5 であった。工程（2）の洗浄液としては表 2-2 に示すフッ酸含有率のフッ酸水溶液を使用した。そして各工程（1）、（2）の洗浄順序、洗浄時間を表 2-2 に示す通りとした他は実施例 7 と同様に洗浄を行った。結果を表 2-2 に示す。

<実施例 13、14>

工程（1）では洗浄剤として実施例 11 と同様の APM2 洗浄剤に表 2-2 に示す錯化剤を加えたものを使用し、処理時間を 60 秒、液温度を 80℃にした。工程（2）の洗浄液としては表 2-2 に示すフッ酸含有率のフッ酸水溶液を使用し、各工程（1）、（2）の洗浄順序、洗浄時間を表 2-2 に示す通りとし、液温度は室温で行った他は実施例 9 と同様に洗浄した。結果を表 2-2 に示す。

【0078】

【表 3】

表 2-2

	順番	工程 (1)			工程 (2)				濃度 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)					
		種類	錯化剤		種類	C (重量%)	含有率	時間 t (秒)	t C ^{1.29}	Fe	Al	Cu	Zn	全金属
			種類	濃度 (ppm)										
実施例 1 1	12	APM2	なし	—	フッ酸	0.5	0.5	7	2.86	1.3	4.9	<1.0	1.2	8.4
実施例 1 2	21	APM2	なし	—	フッ酸	0.5	0.5	7	2.86	<0.5	6.1	1.2	6.0	13.8
実施例 1 3	12	APM2	EDHA	70	フッ酸	0.5	0.5	7	2.86	<0.5	4.5	<1.0	1.2	7.2
実施例 1 4	21	APM2	EDHA	70	フッ酸	0.5	0.5	7	2.86	<0.5	<3.0	<1.0	<0.5	<5.0
比較例 3	2				HPM			30		18.8	5.0	5.4	1.6	30.8
比較例 4	2				HPM			5		60.8	10.5	8.0	2.4	81.7
比較例 5	1	APM1	なし	—						11500.0	74.2	1.5	964.0	12539.7
比較例 6	12	APM1	なし	—	HPM			30		7.7	6.6	7.2	1.3	22.8
洗浄前 (金属で汚染されたシリコンウェーハ)										1000~3000	400~600	3000~5000	4000~6000	8400~14600

【 0 0 7 9 】**< 実施例 1 5 >**

工程（１）では洗浄剤として実施例 9 と同様の A P M 1 洗浄剤を使用し、処理時間を 6 0 秒、液温度を 5 0 ℃にし、工程（２）では洗浄剤として表 2 - 3 に示すフッ酸含有率のフッ酸水溶液を使用し、表 2 - 3 に示す処理時間で行い、液温度は室温で行った他は、実施例 7 と同様に洗浄を行った。結果を表 2 - 3 に示す。

< 実施例 1 6 >

工程（１）での洗浄剤に表 2 - 3 に示す錯化剤を加えた他は実施例 1 5 と同様に洗浄を行った。結果を表 2 - 3 に示す。

【 0 0 8 0 】

【表 4】

表 2-3

	工程 (1)			工程 (2)			濃度 (×10 ¹⁰ atoms/cm ²)						
	種類	錯化剤		種類	C (重量%)	時間 t (秒)	t C ^{1.29}	Fe	Al	Cu	Zn	全金属	
		種類	濃度 (ppm)										
実施例 15	12 APM1	なし	—	フッ酸	0.5	7	2.86	0.9	<3.0	1.9	1.0	6.8	
実施例 16	12 APM1	EDDHA	36	フッ酸	0.5	7	2.86	<0.5	<3.0	1.4	<0.5	5.4	
比較例 3	2			HPM		30		18.8	5.0	5.4	1.6	30.8	
比較例 4	2			HPM		5		60.8	10.5	8.0	2.4	81.7	
比較例 5	1 APM1	なし	—					11500.0	74.2	1.5	964.0	12539.7	
比較例 6	12 APM1	なし	—	HPM		30		7.7	6.6	7.2	1.3	22.8	
洗浄前 (金属で汚染されたシリコンウェーハ)													
								1000~3000	400~600	3000~5000	4000~6000	8400~14600	

【0081】

<実施例17及び比較例7>

「洗浄後のシリコンウェーハ加工寸法変化の評価」

SiO₂の加工寸法変化を確認する為、枚葉式洗浄装置を用いて、酸化膜付きの4インチシリコンウェーハに対して表3に示すフッ酸含有率のフッ酸水溶液を使用し洗浄を行った。枚葉式洗浄装置のシリコンウェーハ回転数は600rpm、洗浄液流量は1リットル/min、液温度は室温とし、洗浄時間は表3に示す通りとした。エッチング量（エッチングされた膜厚）が10（Å）を越えた場合を「不良」とし、10（Å）以下の場合を「良」とした。

（洗浄後のシリコンウェーハ表面状態の観察）

洗浄後のシリコンウェーハ表面に水を1ml滴下し、表面の状態を観察した。結果を表3に示す。

【0082】

【表 5】

表 3		工程 (2)				エッチング	表面状態
		種類	含有率 C (重量%)	時間 t (秒)	t C ^{1.29}		
	実施例 17	フッ酸	0.5	5	2.04	良	全面親水
	比較例 7	フッ酸	0.5	32	13.09	不良	全面疎水

【0083】

<実施例 18～20>

「パーティクル汚染洗浄性の評価」

Si₃N₄粒子が付着 (0.21 μm 以上で 500-1000 個/直径 4 インチ円内) したシリコンウェーハを、枚葉式洗浄装置を用いて、表 4 に示す通りの工程 (1)、工程 (2) の 2 段で洗浄し、Si₃N₄粒子 (パーティクル) の洗浄を行った。

【0084】

工程 (1) では APM3 洗浄剤 (29 重量%アンモニア水と 31 重量%過酸化水素水と水を容量比 1:2:60 で混合した水溶液からなる洗浄液)、またはこ

れに表 4 に示す錯化剤、界面活性剤を加えて調整した洗浄剤を用いて洗浄を行った。枚葉式洗浄装置のシリコンウェーハ回転数は 1000 rpm、洗浄液量は 1 リットル/min とし、処理時間は 60 秒、液温度は 50℃ とした。また、この APM 洗浄液の pH は約 10.3 であった。また洗浄には超音波照射を併用した。

【0085】

工程 (2) の洗浄液には、表 4 に示すフッ酸含有率のフッ酸水溶液を使用した。枚葉式洗浄装置のシリコンウェーハ回転数は 1000 rpm、洗浄液量は 1 リットル/min とし、洗浄時間は表 4 に示す通りとし、液温度は室温で行った。

得られた洗浄済みシリコンウェーハ表面に残留するパーティクルをレーザー表面検査装置により測定した。結果を表 4 に示す。パーティクル測定結果はパーティクルの「除去率 (%)」で表記した。

<比較例 8>

工程 (2) を比較例 3 の工程 (2) と同様の HPM 洗浄とした以外は実施例 18 と同様に洗浄を行った。結果を表 4 に示す。

【0086】

【表 6】

表 4

	順番	工程 (1)				工程 (2)				付着粒子除去率 0.21 μ m 以上 (%)
		錯化剤		界面活性剤		含有率 C (重量%)	時間 t (秒)	t C ^{1.2θ}		
種類	種類	濃度 (ppm)	種類	濃度 (ppm)	種類					
実施例 18	12	APM3	なし	—	なし	—	フッ酸	0.63	98.6	
実施例 19	21	APM3	EDDHA	47	なし	—	フッ酸	0.63	99.2	
実施例 20	21	APM3	EDDHA	47	ドデシルベンゼンスルホン酸	10	フッ酸	0.63	99.4	
比較例 8	12	APM3	なし	—	なし	—	HPM		93.6	

【0087】

以上の結果から明らかなように、本発明の洗浄方法では、従来の洗浄方法（比

較例) に比べて極めて短時間で、基板表面の金属汚染とパーティクル汚染を共に除去でき、加えて、エッチングによる加工寸法変化などの副作用が殆ど無いという優れた効果を有する。中でもアルカリ洗浄工程に於いて錯化剤や界面活性剤を含有するアルカリ性洗浄剤を用いることがより好ましく、更に、工程 (2) の後に工程 (1) を行うことで、効果が向上する。

【 0 0 8 8 】

【発明の効果】

本発明の洗浄方法によれば、洗浄対象であるシリコンウェハ等の半導体基板に対する副作用を極めて低く抑え、極めて短時間で、基板表面の金属汚染とパーティクル汚染の双方を効果的に除去出来るため、半導体デバイスやディスプレイデバイスなどの製造工程における汚染洗浄用などの表面処理方法として用いた場合に工業的に非常に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

基板の洗浄において、①短時間で、②パーティクル汚染と金属汚染の双方を除去し、③この際に汚染再付着やエッチングによる加工寸法変化などの副作用を極めて低減させた、高効率な基板洗浄方法を提供すること。

【解決手段】

少なくとも以下の工程（１）及び工程（２）を含む基板表面洗浄方法。

工程（１）アルカリ性洗浄剤で基板表面の洗浄を行う洗浄工程。

工程（２）フッ酸含有率 C （重量％）が $0.03 \sim 3$ 重量％である洗浄剤を用い、該洗浄剤による基板の洗浄時間 t （秒）が 45 秒以下であり、且つ C と t が $0.25 \leq t C^{1.29} \leq 5$ の関係にある洗浄工程。

特願 2 0 0 1 - 1 5 1 9 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
氏 名 三菱化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号
氏 名 三菱化学株式会社